

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-178342

(43)Date of publication of application : 18.07.1995

(51)Int.Cl. B01J 25/00
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 23/63
B01J 23/63
B01J 23/64
B01J 23/648
B01J 23/89

(21)Application number : 05-327602 (71)Applicant : MASUMOTO TAKESHI
INOUE AKIHISA
CHICHIBU ONODA CEMENT
CORP
YKK KK
HONDA MOTOR CO LTD
(22)Date of filing : 24.12.1993 (72)Inventor : MASUMOTO TAKESHI
INOUE AKIHISA
UZAWA MASAMI

(54) NITROGEN OXIDE REMOVING CATALYST AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce production cost and product price by extremely increasing catalyst activity, decreasing consumption and simplifying production process.

CONSTITUTION: This nitrogen oxide removing catalyst is produced by removing Al from the surface layer of a solidified alloy by quenching after melting, which contains Al as a main element and further an element having catalytic activity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.07.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-178342

(43) 公開日 平成7年(1995)7月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 25/00	Z A B A			
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				

B 0 1 D 53/ 36 Z A B
1 0 2 B

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-327602
(22) 出願日 平成5年(1993)12月24日

(71) 出願人 391008456
増本 健
宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号
(71) 出願人 591112625
井上 明久
宮城県仙台市青葉区川内無番地 川内住宅
11-806
(71) 出願人 000000240
秩父小野田株式会社
東京都港区西新橋二丁目14番1号
(74) 代理人 弁理士 有賀 三幸 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物除去触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 A I を主たる元素として含み、更に触媒活性を有する元素を含む溶解急凝固合金の表層からA I が除去されたものであることを特徴とする窒素酸化物除去触媒及びその製造方法。

【効果】 触媒活性が非常に高く、使用量を少なくできる。また、製造工程が簡易であるため、製造コストを低下させることができる。よって、製品価格を低下させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Al を主たる元素として含み、更に触媒活性を有する元素を含む溶解急凝固合金の表層から Al が除去されたものであることを特徴とする窒素酸化物除去触媒。

【請求項 2】 Al を主たる元素として含み、更に触媒活性を有する元素を含む溶解急凝固合金を溶解処理して表層の Al を除去し、その後洗浄することを特徴とする窒素酸化物除去触媒の製造方法。

【請求項 3】 溶解処理後、更に酸化処理する工程を含む請求項 2 記載の窒素酸化物除去触媒の製造方法。

【請求項 4】 溶解処理が、酸又はアルカリ溶液でなされる請求項 2 又は 3 記載の窒素酸化物除去触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高い触媒活性を有する窒素酸化物除去触媒及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 窒素酸化物の発生源は、工場などの固定式発生源と自動車などの移動式発生源に分けられるが、近年、特にこの移動式発生源、主としてディーゼルエンジンから排出される窒素酸化物の除去が大きな問題となっている。窒素酸化物の除去方法としては触媒を使用するのが一般的であり、従来は多孔体に Pt や Pd などの触媒活性物質を含浸持たせたものが触媒として使用されている。この型の触媒は、例えば Pt の場合には、塩化白金酸のような水溶性塩のかたちで溶液を調製し、これを多孔体に含浸させ、その後乾燥、焼成し、更に必要に応じて還元処理することにより、製造されている。

【0003】 しかし、このような製造方法では、元素の活性を十分に高めることができず、多量の触媒活性物質を使用せざるをえない。触媒活性物質としては貴金属等の高価な元素が使用されるため、原料コストの上昇が避けられず、しかも製造工程の複雑さや専用装置が必要なことなどもコスト上昇に影響し、その結果、最終製品の価格が高くなるという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、触媒活性が高く、簡易な方法で製造することができる窒素酸化物除去触媒及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 かかる実情において、本発明者らは鋭意研究を行った結果、Al を主たる元素として含み、更に触媒活性を含む溶解急凝固合金の表層から Al を除去すれば、触媒活性が高い窒素酸化物除去触媒が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0006】 すなわち、本発明は、Al を主たる元素として含み、更に触媒活性を有する元素を含む溶解急凝固

合金の表層から Al が除去されたものであることを特徴とする窒素酸化物除去触媒を提供するものである。

【0007】 また、本発明は、Al を主たる元素として含み、更に触媒活性を有する元素を含む溶解急凝固合金を溶解処理して表層の Al を除去し、その後洗浄することを特徴とする窒素酸化物除去触媒の製造方法を提供するものである。

【0008】 まず、本発明の窒素酸化物除去触媒について説明する。本発明の窒素酸化物除去触媒を構成する溶解急凝固合金とは、構成元素が微細な均一混合状態にある合金をいい、具体的にはアモルファス合金（X線回折により結晶に由来する明瞭な回折線がないオングストローム単位の小さな結晶子で構成されているもの）や微細結晶質（結晶子の大きさが $30\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下のもの）及びこれらが二相共存状態にあるものをいう。これらの状態のうち、どの状態になるかは合金の組成や急冷速度により左右されるが、いずれの場合も熔融状態にある合金が急速に冷却された場合に生成するものである。

【0009】 この溶解急凝固合金は、Al を主たる元素として含み、更に触媒活性（即ち、窒素酸化物除去能）を有する元素とを含むものである。溶解急凝固合金中において、Al は触媒活性を有する元素を溶解急凝固合金中に均一に分散させるために用いるものであり、溶解急凝固合金の全体に分散されている。一方、触媒活性を有する元素としては、IVA 族元素（Ti, Zr, Hf）、VA 族元素（V, Nb, Ta）、VIA 族元素（Cr, Mo, W）、VIIA 族元素（Mn, Re）、VIII 族元素（Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt）、IB 族元素（Cu, Ag, Au）、IIB 族元素（Zn, Cd, Hg）、IIIB 族元素（B, Ga, In, Tl）、IVB 族元素（C, Si, Ge, Sn, Pb）、VB 族元素（P, As, Sb, Bi）、IIIA 族元素 [Sc, Y, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)] などを挙げることができる。これらの元素は単独で又は 2 種以上を適宜組み合わせ、例えば、Fe-Pt、Fe-Ni-Co-Pt-Ce などのように組み合わせられて含有される。Al 及びこれらの元素は、純度が 95% 以上のものを用いるのが好ましく、99% 以上のものが特に好ましい。

【0010】 溶解急凝固合金の組成（Al 及び触媒活性を有する元素の含有比率）は、製造の容易さを考慮して、決定することができる。例えば、Al の含有比率が好ましくは 50 at% 以上、特に好ましくは 60 at% 以上で、融点が好ましくは $800\sim 1800^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $900\sim 1500^{\circ}\text{C}$ となるような組成で、共晶点に近い組成であれば最も好ましい。なお、IIIA 族元素は、急冷作用を高める効果があるため、1~10 at% 含有させることが好ましい。

【0011】本発明の窒素酸化物除去触媒は、このような溶解急冷凝固合金の表層からAlが除去されているものであるが、本発明でいう表層とは、溶解急冷凝固合金表面及びその近傍の意味で厳密な数値で規定されるものではなく、触媒活性が保持されている限りにおいては特に表面からの深さが限定されるものではない。

【0012】本発明の窒素酸化物除去触媒の形状は特に制限されるものではなく、適用対象に応じて、リボン状、線状、薄板状などの所望の形状にすることができる。

【0013】本発明の触媒は、溶解急冷凝固合金の状態が、アモルファス合金と微細結晶質の場合では、その触媒活性に相違がある。即ち、アモルファス合金の場合には、初期の触媒活性が高く、その後活性を低め、やがて定常活性に至る。一方、微細結晶質の場合には、初期活性と定常活性の間に差が見られない。これら二相の混合状態では、加成性が認められる。よって、本発明の触媒は、その用途に応じて異なる状態の溶解急冷凝固合金由来のものを適用することが好ましい。

【0014】次に、本発明の窒素酸化物除去触媒の製造方法について説明する。まず、Alを主たる元素として含み、更に触媒活性を有する元素を含む溶解急冷凝固合金を溶解処理し、表層からAlを除去する。

【0015】ここで使用する溶解急冷凝固合金は、例えば所望割合の各金属元素を非酸化及び非窒化雰囲気中において高温で加熱溶融することにより製造される。加熱系内の雰囲気を非酸化及び非窒化雰囲気に保持するのは、空気中の酸素や窒素により金属が酸化物又は窒化物を形成し、後工程の溶解、除去処理に悪影響を与えるためである。このような雰囲気に保持するには、加熱系内の空気を 5×10^{-4} Torr、好ましくは 8×10^{-5} Torrまで真空脱気し、99.5%以上の高純度のAr、Heなどの不活性ガスで置換する方法を適用することができる。なお、窒化物を形成しない又は形成し難い金属種を用いる場合には、不活性ガスに代えて安価な窒素ガスを用いることもできる。また、より好ましくは合金の溶融に先立って、酸化又は窒化し易い金属、例えば金属チタンや金属ジルコニウム等を1～5分程度溶解し、酸化物又は窒化物を生成させ、脱気置換処理では除去できない加熱系内の微量空気を除去することができる。

【0016】加熱溶融方法としては、高周波加熱、アーク加熱、抵抗発熱加熱などを使用することができるが、安全で取り扱いが簡単であるため、少量の場合はアーク加熱が好ましく、大量の場合は高周波加熱方式のものが用いた既成の加熱機が好ましい。

【0017】次に、得られた合金を、成形しながら急冷する。ここで急冷、成形された合金の形状が最終的な本発明の触媒の形状となるため、それを考慮して所望の形状になるように成形しながら急冷処理することが必要で

ある。このような急冷処理法としては、単ロール型液体急冷法（リボン状の合金が得られる）、液中紡糸法（線状の合金が得られる）、回転電極法（薄板状の合金が得られる）などを適用することができる。急冷速度は好ましくは $10^2 \sim 10^8$ K/s、特に好ましくは $10^3 \sim 10^6$ K/sである。

【0018】溶解急冷凝固合金を溶解処理する方法としては、例えば合金を酸又はアルカリ溶液と接触させる方法を適用することができる。

【0019】この酸又はアルカリ溶液としては、Alのみを選択的に溶解させ、触媒活性を有する元素を溶解させないか又は溶解し難いものが好ましく、例えば、塩酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を挙げることができ、これらは混合物として用いることもできる。また、Alに加えて触媒活性を有する元素の一部をも溶解除去し、触媒活性を向上させることもできる。このような場合には硫酸、硝酸、弗化水素酸などを用いることができ、これらは上記の塩酸等と組み合わせて用いることができる。

【0020】溶解時間、温度及び圧力などは、それぞれとの関連において適宜決定することができる。溶解時間は、30秒～60分が好ましく、5～30分が特に好ましい。また、溶解温度は、常温～90℃が好ましい。溶解圧力は、常圧～2乃至3気圧が好ましい。いずれの条件についても、余りに緩和であれば溶解処理が不十分となり、余りに過度であれば溶解が不均一になるため好ましくない。

【0021】溶解急冷凝固合金と酸又はアルカリ溶液との接触方法は特に制限されず、溶解急冷凝固合金に酸又はアルカリ溶液を塗布するか吹きつける方法、酸又はアルカリ溶液中に溶解急冷凝固合金を浸漬する方法などを適用することができる。

【0022】次に、前工程で用いた酸又はアルカリ溶液を、洗浄、除去する。この洗浄には蒸留水を用いることが好ましい。洗浄の終了は、洗浄廃液のpHや含有される酸又はアルカリのイオン濃度により判断することができる。

【0023】このようにして得られた触媒は、高活性化されているため極めて酸化し易く、乾燥状態で多量に大気中に放置した場合には、酸化熱により燃焼が起こり、火災を引き起こす恐れがある。このため、含水状態で保存するか又は油中で保存し、使用時に適宜洗浄して使用するのが好ましい。

【0024】また、本発明の触媒は、更に酸化処理を行うことができる。この酸化処理は、空気中で行うのが最も簡便であるが、他に例えば5～30%程度の酸素をアルゴン等で混合した雰囲気でも良い。また、処理温度は100～1100℃、好ましくは200～900℃で行うのが良い。処理時間は処理温度により左右されるが、3～100時間、好ましくは5～80時間とするのが良

い。この操作によって溶け残った溶解急凝固合金等が酸化すると、安定した触媒活性のものとなる。

【0025】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0026】実施例 1

溶解急凝固合金として、次の方法で製造したものを用いた。まず、純度 99.5% の金属原料を $Al_{87}Fe_{12}Pt_1$ となるように秤量し、純度 99.9% の Ar ガス雰囲気中、アーク熔解機で合金化した。次に、同じ雰囲気中において、この合金を単ロール型液体急冷装置により急冷し、溶解急凝固合金を得た。この合金は、幅 5mm、厚さ $20\mu m$ のテープ状で、X線回折により、粒子径約 $5\mu m$ の微細結晶質であることを確認した。また、この合金には酸化物や窒化物は見出されなかった。この溶解急凝固合金 0.1g を、 $60^{\circ}C$ に保持した 20% 水酸化ナトリウム水溶液 50cc 中に投入し、20 分間保持した。その後、取り出した溶解急凝固合金を蒸留水により十分に洗浄し、窒素酸化物除去触媒を得た。窒素酸化物除去触媒の表層の元素分析の結果、 Fe と Pt の

比率は原料合金と変化がないことを確認した。 Al は 10atm% 以下で、 Al のみが選択的に除去されていることを確認した。この窒素酸化物除去触媒を用い、一酸化窒素分解についての触媒活性を次の方法で試験した。まず、内径 8mm の石英管内に窒素酸化物除去触媒約 0.05g を挿入した。次に、石英管の一端から、2000ppm の一酸化窒素ガスを 100cc/min の流速で連続的に流し、他端における一酸化窒素ガス濃度を測定した。評価は、 $700^{\circ}C$ における一酸化窒素ガスの窒素への分解率を、触媒活性の指標として行った。その結果、測定開始直後は分解率が 100% であったが徐々に低下し、35% の分解率（定常活性。以下同様である）を示した。

【0027】実施例 2

表 1 に示す組成の溶解急凝固合金を用い、実施例 1 と同様にして、窒素酸化物除去触媒を得た。これらの触媒について、実施例 1 と同様にして触媒活性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0028】

【表 1】

原料合金組成	温度 ($^{\circ}C$)	分解率 (%)
$Al_{90}Fe_5Pt_1$	700	30
$Al_{97}Fe_5Co_5Pt_1$	700	34
$Al_{75}Fe_5Ni_5Co_5Pt_1Ce_5$	700	45
$Al_{95}Cu_5Ce_5Pt_1$	600	19

【0029】比較例 1

実用触媒 (Pt 2 重量% 含有) 0.05g を用い、実施例 1 と同様の試験をした。その結果、分解率は $700^{\circ}C$ で 28% であった。

【0030】実施例 3

実施例 1 で得た触媒を、空気中、 $600^{\circ}C$ で 72 時間保持して酸化させた。この触媒について、実施例 1 と同様の試験をした。その結果、測定開始直後より定常活性を示した分解率は 36% であった。

【0031】実施例 4

表 2 に示す組成の溶解急凝固合金を用い、実施例 3 と同様にして酸化処理を行い、窒素酸化物除去触媒を得た。これらの触媒について、実施例 1 と同様にして触媒活性を評価した。結果を表 2 に示す。

【0032】

【表 2】

原料合金組成	温度 ($^{\circ}C$)	分解率 (%)
$Al_{95}Nb_5Pt_1Ce_5$	900	58
$Al_{95}Fe_5Pt_1Ce_5$	700	33
$Al_{95}Co_5Pt_1Ce_5$	800	21
$Al_{95}Ni_5Pt_1Ce_5$	900	45
$Al_{97}Co_{12}Pt_1$	600	21
$Al_{75}Pt_{20}Ce_5$	700	40

【0033】

【発明の効果】本発明の窒素酸化物除去触媒においては、それに含有される触媒活性物質が非常に高い活性を有しており、従来の触媒に比べて少量で、優れた窒素酸化物除去効果を発揮することができる。更に、本発明の製造方法によれば、簡易な製造方法で、既存の設備を利用して窒素酸化物除去触媒を得ることができる。このため、優れた効果を有する窒素酸化物除去触媒を低価格で供給することができる。また、本発明の窒素酸化物除去触媒は、窒素酸化物の除去以外にも、アルコール、二酸

化炭素、硫酸化物、フロン、ハロゲン化合物などの分解反応やこれらを原料とした化合物生成反応（例えば、二酸化炭素と水素からのメタンやエタンの合成）、未燃焼ガスの完全燃焼反応に用いる触媒として、石油精製、

重油脱硫、石油化学製品製造、重合反応、無機化学薬品製造、油脂加工、医薬及び食品製造、不活性ガスの製造などに用いる触媒として利用することができるほか、磁性材料、電極材料としても利用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/63	Z A B			
23/64	Z A B			
23/648				
23/89	Z A B A			
			B 0 1 J 23/56	Z A B
				3 0 1 A
			23/64	1 0 2 A
(71) 出願人 000006828			(72) 発明者 増本 健	
ワイケイケイ株式会社			宮城県仙台市青葉区上杉 3-8-22	
東京都千代田区神田和泉町 1 番地			(72) 発明者 井上 明久	
(71) 出願人 000005326			宮城県仙台市青葉区川内無番地 川内住宅	
本田技研工業株式会社			11-806	
東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号			(72) 発明者 鶴澤 正美	
			千葉県成田市本三里塚189-3-B-201	